

Title	無機結晶材料研究室とその周辺(産業科学研究所,<特集>大阪大学)
Author(s)	
Citation	物性研究 (1965), 4(4): 260-264
Issue Date	1965-07-20
URL	http://hdl.handle.net/2433/85761
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

齊藤研究室

に主力をそそぎました。そのうちGe, Si共にAnnealingには不純物が大きい役割を果すことが明らかになり、特にSiで酸素とvacancy (A-center) 隣とvacancyのComplexが出来ることがWatkins等によつて確められてSi中でのvacancyのふるまいが明らかになつたため、興味の手心がSiに移つてきました。我々の方でもこれ等のComplexのAnnealingについてしらべ、E Centerが120° C以下で0.94 eVの活性化エネルギーでAnnealするが、A-Centerはこの温度では安定であること等を確かめました。

昭和38年頃よりSiはohmic contactを作りにくいのでマイクロ波の吸収を用いて比抵抗やlife timeを測定することをはじめ、この方法で研究を行い、E CenterのAnnealing等についてよい結果を得ております。又Geについてのlife timeのAnnealingの研究も行いました。

昭和38年秋より約1ケ年齊藤がOak Ridge National Lab.へ出張中に再びn型GeのAnnealingについて不純物の種類及び濃度の影響を詳しくしらべたことから、これに引きつづいてOak Ridgeと連絡をとりながらP型Geについて同種の研究を行うことを目下準備中です。

Si中での欠陥がGeよりも先にESRにかかることが発見されたため、現在ではSi中でのAnnealingの機構の方がGeの場合よりもよくわかつているようですが、最近Ge中での機構も段々明らかになりかけています。今後ESRや赤外のモノクロメーター等の購入も考えていまして、色々の面からGe及びSi中での不純物とAnnealingの機構について研究を行つてゆきたいと考えております。

(齊藤 記)

〔産業科学研究所〕

無機結晶材料研究室とその周辺

1. 大阪大学産業科学研究所の英訳は The Institute of Scientific and Industrial Research と創立当初にすでに決められていて、設立以来

この線に沿った研究が行われて来ています。しかし、戦前と戦後、戦後も20年になつた今日では、当然何らかの意味で基本方針を検討せねばならぬ情勢になつています。現在は4研究部にわかれ、その中の、金属無機材料研究部は5部門からなりたつています。

無機結晶材料（桐山）、耐熱性絶縁材部（小泉）、焼結電子材料（森本）の3部門が無機材料の物性、反応、構造を互いに密接な関係を保ちながら研究を遂行するたて前になつています。残りの2部門は、金属結晶（西山善次教授がこの3月まで担当）、金属材料（茨木）となつています。結晶の研究という面では、金属、無機材料の別なく、共通の装置を活用して仕事を進めています。

2. 無機結晶材料研究室（桐山研究室）

所内では、昔の理研をモデルにしているため、担当教授の姓をとつて研究室を呼んでいます。

研究室員： 桐山良一，桐山秀子，河合七雄，金丸文一，橋本真佐男と核磁気共鳴室担当の弘中淑江の6名がDC以上

A. 固体核磁気共鳴（桐山秀子）

結晶構造決定の補助手段としてのプロトンの位置をNMRで決定する研究を10年以來続けています。同時に、温度変化法により、水分子あるいは水素分子の能動状態の解析をも試みています。

$\text{Cu}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造をX線解析によつて決めた場合、この結晶水の配置から、かなり動き易い水分子であることが予想されたので、NMR、誘電分散を調べました。水分子の配向分極による分散を両方法併用することにより確かめることができました。誘電分散とNMRを併用すると誘電分散の内容すなわち、イオン分極と双極子配向分極の分離が可能になります。この流儀の研究をゼオライトについて精しく調べました。同じ事をフランスでもやつていて、材料の相違はありますが、ほぼ同様の結論が得られています。結晶格子の中に大きな空洞があつて、その中に陽イオンと水分子がつまっているのがゼオライトで、この研究から、結晶格子中の陽イオンの水和の状態の推定がなされます。ゼオライトでは主に粉末試料を用いて研究が進められました。

$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$ の系統の縮合酸水和物のプロトン磁気共鳴の研究が、和田藤郎氏によつて行われ、結晶水が強酸シフトを示すことが明らかにされました。

無機結晶材料研究室とその周辺

通研グループとの共同研究で黄血塩のプロトン磁気共鳴を調べ、強誘電体の自発分極のモデルをたてたりもしました。

現在は主に、無機工業材料の基礎になる金属水酸化物、含水結晶、いわゆる固体酸の構造、水素結合の存否、化学分析の上での結晶水が、 H_2O か OH^- か OH_3^- かを決定することができるかどうかの検討を行つています。

ザクロ石型構造の $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ の H の位置、ミヨウバン石 $\text{KAl}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ と、これと同形の $\text{Al}_3(\text{OH})_5(\text{BO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の塩が H を含めてまで同形といえるかどうかの問題、 $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ や $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の $2\text{H}_2\text{O}$ が水分子かあるいは $(\text{OH})(\text{OH}_3)$ かの問題を解決しました。また、 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は低温では水分子として存在するが、室温付近では H 原子が動き易く、プロトン伝導があること、したがって、固体触媒の方で固体酸といつているものの H 原子の本質をうかがうきっかけができた感じをもっています。

プロトン以外の核についても研究を進める計画をたてています。

B) 電気性質 (河合、橋本)

水晶の高温における誘電分散の分子論的解釈をはじめて試みたのは、10年以上も前のことでした。単にアルカリイオンの移動によるだけではγ線照射試料とX線照射試料について本質的な差違が生ずるはずがないことに気がついて色々つつこんで検討し、水分子とアルカリイオンの相互作用を介した誘電現象であると結論しました。外国でも、赤外吸収の研究から、とじこめられた水分子の存在を無視することができないことを確かめております。低周波誘電分散はイオン変位による場合が多いことはいうまでもありませんが、粉体、焼結体の試料では界面分極が顕著に現われることもあります。これを検討するために、電気伝導の良いフエライトと悪いフエライトの焼結体の低周波分散を調べ、固体反応機構の解析に役立たせようと努力しています。界面分極を無視し得る試料はガラスです。ガラスの電気性質の研究は極めて多く、参考にもできますから、天然ガラス(コウヨウ石とか火山岩)の広帯域誘電分散を精しく測定し、特にNaイオンがガラス構造にかたく閉じこめられている天然ガラスは化学反応性に乏しい事実とよく合うことを見出しました。

産業科学研究所内で誘電性有機物質の研究グループがあります。この分担をしていて、無機と有機の中間の化合物の電気性質をしらべています。

$(\text{CH}_3)_4\text{NI}$ ($I=1, 3, 5, 9$) のヨウ素間相互作用の検討をしたり、三次元錯塩、例えば、ベルリン青のようなもの、あるいは $\text{Hg}[\text{SCNCo}]$ 系統の錯塩の性質を現在調べています。これとともに、 $(\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg})(\text{S}, \text{Se})$ 系の混晶の色電気性質を粉末試料についてここ数年来研究を続けています。顔料として材料と電気材料との橋渡しがどの程度できるかといった気持ちでやっています。

明らかにかなりの不純物を含んでいても、はつきりした本性が認められる性質が何であるかを化学と物理の両面からどこまで論ぜられるかをつつこんでみたい気持ちでいます。いいかえると、「不純物の化学」が成立するかどうかということです。

C) 固体反応，フェライト関係（金丸）

固相の反応機構を種々の面からつつこんでいます。アルカリ土のフェライト，チタネート，クロメイトそれらの固溶体，状態図の作成もやっています。固体反応でつくったバリウムフェライトを水熱処理して Ba が溶出した別相ができること、高圧処理して新しい密な結晶相が出現したことなどが最近得られた新事実です。高温 X 線回析と磁気天秤がこの相同定にもつばら用いられ、DTA が補助手段に用いられています。

水酸化物の共沈澱をつくり、これを摩砕あるいは水熱処理で複酸化物をつくる実験条件をスピネル型化合物について検討しました。これらの研究は主として化学会の人工鉱物討論会，窯業基礎討論会でここ数年来、まとめて発表しています。

D) 結晶成長（桐山良一）

ゲルの結晶化の過程を鉱物を対象として整理しつつありますが、むつかしい問題です。

3. 関連ある研究室

A. 森本研究室 一昨年新設された部門で、結晶構造解析を主に行う、森本信男が担当しており、現在の研究題目は次のようです。

ステアタイトの結晶相であるエンスタタイトの構造と多形関係

Ag , Au の硫化物，セレン化物の相関係（合成と状態図），不定比化合物の構造

B. 小泉研究室 阪大全体を通じて唯一の窯業の研究室であつた青武雄の担

当していた部門が、今年、小泉光恵によりひきつがれました。今後、高温高压無機合成の研究を行うことになっています。

C. 半導体測定室 導電性有機物質研究グループの構造化学の面を受もつ研究室で、伊藤一夫が世話をしています。分子構造論，磁気化学の立場から、錯塩，有機金属化合物の結合と電気伝導の関係を研究するとともに、合成する有機化学者の相談相手となつています。

石 黒 研 究 室

スタッフ：石 黒 政 一，赤 尾 文 雄，森 公 視
奥 野 武，増 永 将 二，浦 西 佐 々 也
島 田 寿 一。

なんとかの一つ覚えで、アルカリハライドを対象にして参りましたが、この結晶の局在電子に局在してすっかり満足しきつて居たわけでもありません。一頃は不純物を含んだこの結晶の奇妙な性質に惑わされ、半導体ならぬアルカリハライド工業を夢みたこともありました。身の程を弁えぬ客気にいたずらに消耗し、NaCl は 所詮甘くなかつた今日、手慣れた専門を通していささかでも固体物性を把握したい想いで以下の研究を行つて居ります。

(光物性) 色中心について、ESRや分光手段を用いて実験を行つて居りますが、最近はKCl/A γ 結晶のD帯に関連して正孔捕獲A γ III 中心や電子捕獲中心を調べて居ります。又、 10^{-8} 秒光パルスを用いてF中心、 Tl^{+} 発光中心の励起状態の寿命を測定し、F励起準位からの電子のトンネル過程や、他の素過程 Tl^{+} 励起準位のassignment、発光過程を研究討論にして居ります。 Tl^{+} 発光中心については、衆知の如くSeitzの該博な考察、又、近くは吸収の振動子強度を説明した菅野の分子軌道の提案がありますが、一方、Knoxは Tl^{+} 励起状態とElectron Transfer stateや母体結晶の励起状態とのConfiguration mixingの可能性を論じて居ります。 Tl^{+} が結晶の中にあることを考え